

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-038456

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl.

B01D 53/50

B01D 53/77

B01D 53/34

(21)Application number : 07-198491

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 03.08.1995

(72)Inventor : OKAZOE KIYOSHI

OCHI EIJI

TAKASHINA TORU

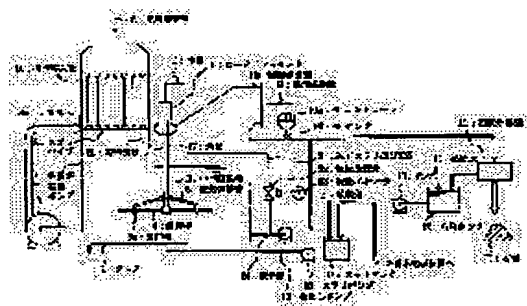
OKINO SUSUMU

## (54) WET FLUE GAS DESULFURIZER

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To decrease the oxidizing substance generated in the tank of an absorption tower by reduction, by, sampling a part of a slurry before flowing into the liq. surface of the tank by a descending slurry extracting means and mixing the slurry with a slurry drawn out of the tank by a mixing means.

**SOLUTION:** A slurry received by a receiver 20 is hardly oxidized in an absorption tower 1 and contains sulfurous acid. Accordingly, the slurry is draw out through a descending slurry discharge pipeline 21, supplied to a joint 24 on the slurry suction side of a pump 10 and mixed with a slurry extracted from a tank 2. Consequently, even if an oxidizing substance is contained in the slurry extracted from the tank 2 by the pump 10, the substance is oxidized by sulfurous acid and neutralized.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3332678

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-06685

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.04.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-38456

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/50			B 0 1 D 53/34	1 2 5 E
53/77				Z A B
53/34	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-198491

(22) 出願日 平成7年(1995)8月3日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 岡添 清

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社本社内

(72) 発明者 越智 英次

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三菱重工業株式会社本社内

(72) 発明者 高品 徹

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

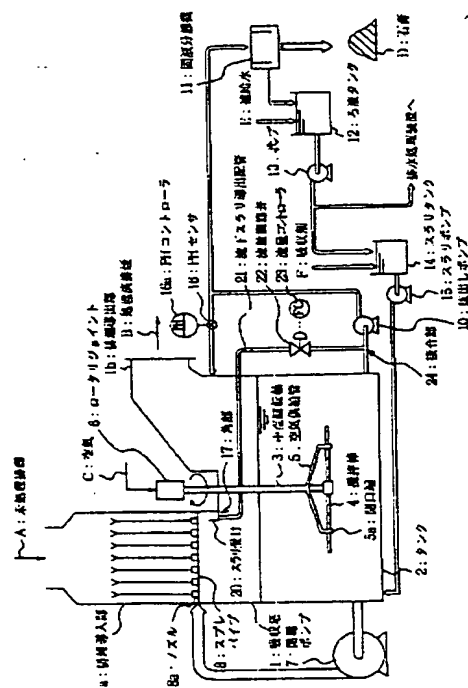
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿式排煙脱硫装置

(57) 【要約】

【課題】 吸収塔タンク内に生じた酸化性物質を還元し低減できる湿式排煙脱硫装置に関する。

【解決手段】 底部のタンクにカルシウム化合物含有スラリーが供給される吸収塔と、前記タンク内のスラリーを吸収塔上部に送って排煙と接触させるための循環ポンプと、前記タンク内に酸化のための空気を供給する空気供給手段と、副生物である石膏の回収または排水のために前記タンク内のスラリーを抜出す抜出しポンプとを備えたタンク酸化方式の湿式排煙脱硫装置において、前記循環ポンプにより吸収塔上部に送られ吸収塔内を流下するスラリーの一部をタンク液面上で抜出す流下スラリー抜出手段と、この流下スラリー抜出手段により抜出されたスラリーを前記抜出しポンプにより前記タンクから抜出されたスラリーと混合させる混合手段とを設けてなる湿式排煙脱硫装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 底部のタンクにカルシウム化合物含有スラリが供給される吸収塔と、前記タンク内のスラリを吸収塔上部に送って排煙と接触させるための循環ポンプと、前記タンク内に酸化のための空気を供給する空気供給手段と、副生物である石膏の回収または排水のために前記タンク内のスラリを拔出す拔出しポンプとを備えたタンク酸化方式の湿式排煙脱硫装置において、前記循環ポンプにより吸収塔上部に送られ吸収塔内を流下するスラリの一部をタンク液面上で拔出す流下スラリ拔出手段と、この流下スラリ拔出手段により拔出されたスラリを前記拔出しポンプにより前記タンクから拔出されたスラリと混合させる混合手段とを設けてなることを特徴とする湿式排煙脱硫装置。

【請求項2】 前記流下スラリ拔出手段が、前記吸収塔側壁内面に設けたスラリ受けと、前記吸収塔内を流下してこのスラリ受けに受止められたスラリを前記吸収塔外に導出する流下スラリ導出配管とよりなることを特徴とする請求項1記載の湿式排煙脱硫装置。

【請求項3】 底部のタンクにカルシウム化合物含有スラリが供給される吸収塔と、前記タンク内のスラリを吸収塔上部に送って排煙と接触させるための循環ポンプと、前記タンク内に酸化のための空気を供給する空気供給手段と、副生物である石膏の回収または排水のために前記タンク内のスラリを拔出す拔出しポンプとを備えたタンク酸化方式の湿式排煙脱硫装置において、前記循環ポンプにより吸収塔上部に送られ吸収塔内を流下するスラリの一部をタンク液面上で受止めて前記タンク内の液面下に導入する流下スラリ導入手段を設けてなることを特徴とする湿式排煙脱硫装置。

【請求項4】 前記流下スラリ導入手段が、前記吸収塔側壁内面に設けたスラリ受けと、前記吸収塔内を流下してこのスラリ受けに受止められたスラリを前記タンク内の液面下に導入する流下スラリ導入配管とよりなることを特徴とする請求項3記載の湿式排煙脱硫装置。

【請求項5】 前記流下スラリ導入手段によりスラリをタンク内液面下に導入する位置を、前記空気供給手段により供給された空気が有効に分布しない非酸化領域内に設定してなることを特徴とする請求項3または4記載の湿式排煙脱硫装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は吸収塔タンク内に生じた酸化性物質を還元し低減できる湿式排煙脱硫装置に関する。

## 【0002】

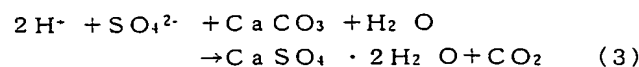
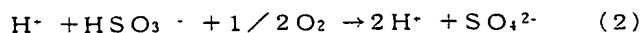
【従来の技術】 近年、湿式排煙脱硫装置としては吸収塔のタンク内に空気を送込み、そこで亜硫酸ガスを吸収した吸収剤スラリ（カルシウム含有スラリ、通常石灰石スラリ）と接触させて酸化を行うようにし、酸化塔を不要としたもの（いわゆるタンク酸化方式）が主流となっている。図3は従来のタンク酸化方式湿式排煙脱硫装置の構成の一例を示す図である。この装置は吸収塔1のタンク2内に中空回転軸3により支持されて図示省略したモータにより水平回転する攪拌棒4と、前記中空回転軸3から伸びて開口端5aが攪拌棒4の下側に延長された空気供給管5と、前記中空回転軸3の基端側を空気源に接続するためのロータリジョイント6とを備え、空気を圧入しつつ中空回転軸3を回転させることで、空気供給管5より攪拌棒4の回転方向背面側に生じる気相域に空気Cを供給し、攪拌棒4の回転により生じる渦力により、この気相域終縁部の千切れ現象を起こして略均一な微細気泡を多数発生させ、タンク2内で亜硫酸ガスを吸収したスラリと空気を効率よく接触させて全量酸化し副生物である石膏を得るものである。

【0003】 すなわち、この装置では吸収塔1内の排煙導入部1aに未処理排煙Aを導き、循環ポンプ7によりスプレパイプ8の複数のノズル8aから上方に向かって液柱状に噴射したスラリに接触させて、未処理排煙A中の亜硫酸ガスを吸収除去し、排煙導出部1bから処理済排煙Bとして排出させている。スプレパイプ8から噴射され亜硫酸ガスを吸収しつつ流下するスラリはタンク2内において攪拌棒4により攪拌されつつ上記千切れ現象により発生した多数の気泡と接触して酸化され、さらには中和反応を起こして石膏となる。なお、スプレパイプ8のノズル8aから上方に噴上げられた吸収剤スラリは頂部で分散し次いで下降し、下降するスラリと噴上げたスラリとが相互に衝突して微細な粒子状になり、微細な粒子状になったスラリが次々に生じるようになり、粒子状のスラリは塔内に分散して存在するようになり、やがてゆっくりと落下するようになる。こうして、亜硫酸ガスを含む排煙が粒子状のスラリが存在する塔内を流下するため、体積当たりの気液接触面積が大きくなる。また、ノズル8a近傍では排煙がスラリの噴上げ流れに効果的に巻込まれるので、スラリと排煙とは効果的に混合し、排煙中の亜硫酸ガスが効率よくスラリ中に吸収される。また、これらの処理中に起きている主な反応は以下の反応式（1）及至（3）となる。

【0004】（吸収塔）



（タンク）



【0005】こうして、タンク2内には石膏と吸収剤である少量の石灰石が懸濁または溶存し、これらが抽出しポンプ10により吸出され、固液分離機11に供給され、ろ過されて水分の少ない石膏D（通常、水分含有率10%程度）として採出される。固液分離機11からのろ液はろ液タンク12に送られ、ここで補給水Eが加えられる。ろ液タンク12内の液（主に水）はポンプ13により吸出され、一部が図示省略した排水処理装置へ送られる一方、残りがスラリタンク14に送られ、ここで吸収剤（石灰石、 $\text{CaCO}_3$ ）Fが加えられ、吸収剤スラリとしてスラリポンプ15により吸出されて再びタンク2に送られる。ここで、排水処理装置は吸着樹脂などを使用して、循環水（脱硫装置内において循環使用されている水）に含まれる不純物や有害物を取り除いて排水するか、または補給水Eとして脱硫装置に戻す処理を行う装置である。一方、抽出しポンプ10の吐出スラリの一部をタンク2内に戻す配管の途上にはpHセンサ16が配設されており、このpHセンサ16によってタンク2内のスラリのpHが検出され、pHコントローラ16aにより吸収剤の投入量などが適宜調節されることで、タンク2内のスラリのpHが吸収効率や酸化効率を考慮した最適値に制御されるようになっている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述した従来の湿式排煙脱硫装置にあっては、タンク2内に空気を吹込むことで、吸収塔内を流下したスラリを強制酸化させるようにしているが、スラリが酸化され過ぎることにより酸化性物質が出現し、これが原因で排水処理装置の吸着樹脂などが劣化するという問題点があった。また、スラリが過酸化の状態では抽出されると、pHセンサ16の電極にマンガンスケールが析出付着し、そのままの状態では長期間使用すると指示精度が低下してしまうという問題や、あるいは精度低下を防止するためには定期的な洗浄作業が必要になるという問題もあった。

【0007】なお、この対策として、例えば特開平6-277445号公報及び実開平6-41828号公報に見られるように吸収塔のタンク内の強制酸化の酸化量

（未酸化亜硫酸濃度）を制御してスラリ溶液中に酸化性物質が出現しないようにした技術が知られている。すなわち、特開平6-277445号公報の技術では、吸収塔のタンクを仕切板によって仕切って空気を吹込む領域とそうでない領域とに仕切り、空気を吹込まない領域の吸収液を仕切板の下から空気を吹込む吸収液に混合させることで、空気を吹込む領域に残存する酸化性物質を、空気を吹込まない領域に残存する亜硫酸によって還元させ（すなわち、吸収塔のタンク内のスラリ溶液に亜硫酸を残存させ）、これによって酸化性物質の発生抑制を図っている。また、実開平6-41828号公報の技術では、吸収塔のタンクに供給する空気の供給量を調整することによって亜硫酸濃度を変化させて、酸化性物質の発

生抑制を図っている。

【0008】しかしながら、上記のいずれの方式にあっても、タンク内の強制酸化量を制御するだけの構成であるため、装置がかなり低い重荷で運転している場合、すなわち未処理排煙A中の硫黄酸化物（亜硫酸ガス）の量が少ない場合は、排ガス中の $\text{O}_2$ による気液接触部での塔内酸化と、いわゆる滝壺酸化（流下したスラリ溶液がタンク液面に衝突した際に行われる酸化）とによって完全に酸化され、あるいは酸化され過ぎてしまうので、タンク内の亜硫酸濃度の制御が不能となり、酸化性物質の出現を抑えることはできなかった。なお、塔内酸化と滝壺酸化（以下、両者を含めて自然酸化という。）は循環ポンプ7の流量に依存するので、負荷が低いときにこの流量を減らす方向に調整することにより、自然酸化の酸化量を抑制して、負荷が低いときでも酸化性物質の発生を防止することが考えられる。しかし、循環ポンプ7の流量があまりに少ないと、スプレパイプ8の複数箇所のノズル8aから噴射される吸収剤スラリが吸収塔1内の横方向全体（水平断面全体）にゆきわたらず、吸収剤スラリと全く接触しないで通過する排煙が部分的に生じるようになり、この排煙は硫黄酸化物を全く除去されないで排出されることになる。このため、循環ポンプ7の流量を調整することによって、負荷が低いときの酸化性物質の発生を防止することには限界があった。

【0009】さらに、従来の湿式排煙脱硫装置にあっては、吸収塔1の排煙導出部1bの方向へ折曲る角部（後述の図2の符号17で示す部分）から滴下したスラリが排煙の風力によってミスト化しやすいため、排煙導出部1bには相当の容量のミストエリミネータを設けなければならなかった。なお、スラリのミスト化を放置すれば、後流機器（例えば、ガスガスヒータ）の腐食を増加させるとともに、水の回収が効率よく行えなくなる。

【0010】そこで、本発明は第一に、負荷が低い場合でもタンクから抽出されたスラリ中の酸化性物質を十分低減でき、第二に、さらにスラリのミスト化が低減された湿式排煙脱硫装置を提供することを目的とするものである。

#### 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を進めたところ、いわゆる滝壺酸化量が塔内酸化量に比べて大きく、塔内酸化量のみではほとんどの運転条件（負荷が極端に少ない場合でも）において亜硫酸が全量酸化しないことを見出し、これに基づいて、以下の特徴を有する本発明をなすに至った。すなわち、本発明の第一の湿式排煙脱硫装置は、底部のタンクにカルシウム化合物含有スラリが供給される吸収塔と、前記タンク内のスラリを吸収塔上部に送って排煙と接触させるための循環ポンプと、前記タンク内に酸化のための空気を供給する空気供給手段と、副生物である石膏の回収または排水のために前記タンク内のス

ラリを拔出す拔出しポンプとを備えたタンク酸化方式の湿式排煙脱硫装置において、前記循環ポンプにより吸収塔上部に送られ吸収塔内を流下するスラリの一部をタンク液面上で拔出す流下スラリ抜出手段と、この流下スラリ抜出手段により拔出されたスラリを前記拔出しポンプにより前記タンクから拔出されたスラリと混合させる混合手段とを設けたことを特徴とするものである。

【0012】また、本発明の第二の湿式排煙脱硫装置は、上記第一の湿式排煙脱硫装置において、前記流下スラリ抜出手段が、前記吸収塔側壁内面に設けたスラリ受けと、前記吸収塔内を流下してこのスラリ受けに受止められたスラリを前記吸収塔外に導出する流下スラリ導出配管とより構成したことを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の第三の湿式排煙脱硫装置は、底部のタンクにカルシウム化合物含有スラリが供給される吸収塔と、前記タンク内のスラリを吸収塔上部に送って排煙と接触させるための循環ポンプと、前記タンク内に酸化のための空気を供給する空気供給手段と、副生物である石膏の回収または排水のために前記タンク内のスラリを拔出す拔出しポンプとを備えたタンク酸化方式の湿式排煙脱硫装置において、前記循環ポンプにより吸収塔上部に送られ吸収塔内を流下するスラリの一部をタンク液面上で受止めて前記タンク内の液面下に導入する流下スラリ導入手段を設けてなることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明の第四の湿式排煙脱硫装置は、上記第三の湿式排煙脱硫装置において、前記流下スラリ導入手段が前記吸収塔側壁内面に設けたスラリ受けと、前記吸収塔内を流下してこのスラリ受けに受止められたスラリを前記タンク内の液面下に導入する流下スラリ導入配管とよりなることを特徴とするものである。

【0015】また、本発明の第五の湿式排煙脱硫装置は、上記第三または第四の湿式排煙脱硫装置において、前記流下スラリ導入手段によりスラリをタンク内液面下に導入する位置を、前記空気供給手段により供給された空気が有効に分布しない非酸化領域内に設定してなることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の第一の湿式排煙脱硫装置では、流下スラリ抜出手段により、タンク液面内に流入する以前のスラリの一部が採取され、これが混合手段により、タンクから拔出したスラリに混合される。タンク流入前のスラリ溶液は塔内酸化のみでほとんど酸化されていないから、混合されるスラリ中には亜硫酸が必ず存在しており、この亜硫酸によってタンクから拔出されたスラリ中の酸化性物質が還元される。このため、負荷が小さくタンク内の強制酸化量の制御だけでは、酸化性物質が拔出されたスラリ中に多量に混入してしまう場合でも、排水中に含まれる酸化性物質を十分に低減できる。

【0017】本発明の第二の湿式排煙脱硫装置では、吸

収塔側壁内面に設けたスラリ受けによってタンク流入前のスラリ溶液の一部を受けて、流下スラリ導出配管により吸収塔外に導出する。このため、排煙の流れを阻害することなく流下するスラリの拔出しが可能となり、しかも、前述のような角部からのスラリの滴下がなくなるので、スラリ溶液のミスト化抑制の作用もある。

【0018】本発明の第三の湿式排煙脱硫装置では、流下スラリ導入手段により、タンク液面内に流入する以前のスラリの一部が採取され、これがタンク液面下に導入される。すなわち、タンク流入前のスラリ溶液が淹壺酸化により酸化されることなくタンク内に導入される。タンク流入前のスラリ溶液は塔内酸化のみでほとんど酸化されていないから、このスラリ中には亜硫酸が必ず存在しており、この亜硫酸によってタンク内スラリ中の酸化性物質が還元される。このため、負荷が小さくタンク内の強制酸化量の制御だけでは酸化性物質が多量に発生してしまう場合でも、排水中に含まれる酸化性物質を十分に低減できる。

【0019】本発明の第四の湿式排煙脱硫装置では、吸収塔側壁内面に設けたスラリ受けによってタンク流入前のスラリ溶液の一部を受けて、流下スラリ導入配管によりタンク液面下に導入する。このため、排煙の流れを阻害することなく流下するスラリの拔出しが可能となり、しかも、前述のような角部からのスラリの滴下がなくなるので、スラリ溶液のミスト化抑制の作用もある。

【0020】本発明の第五の湿式排煙脱硫装置では、流下スラリ導入手段によりスラリをタンク内液面下に導入する位置を、前記空気供給手段により供給された空気が有効に分布しない非酸化領域内に設定したから、流下スラリ導入手段により導入されたスラリが空気供給手段により供給された空気と接触し、このスラリ中の亜硫酸がタンク内で消失してしまうことが回避される。すなわち、酸化領域内に流下スラリが導入されると、空気供給手段による空気供給量によっては、このスラリ中の亜硫酸はタンク内の酸化性物質と還元反応を起こす前に酸化されてしまい、酸化性物質低減に貢献し難くなるが、この装置によれば、導入された流下スラリ中の亜硫酸はタンク内の酸化性物質と確実に還元反応を起こす。

【0021】

【実施例】

（第1実施例）以下、本発明の第一および第二の湿式排煙脱硫装置の一実施例を図1に基づいて説明する。なお、図3に示した従来の湿式排煙脱硫装置と同様の要素には同符号を付して、その説明を省略する。本実施例の湿式排煙脱硫装置は図1に示すように、吸収塔1の排煙導出側の側壁内面に設けた樋状のスラリ受け20と、このスラリ受け20と拔出しポンプ10のスラリ吸込側とを接続する流下スラリ導出配管21と、この流下スラリ導出配管21を通過するスラリ溶液の流量を調整する流量調整弁22と、この流量調整弁22の開度を後述する

如く制御する流量コントローラ 23 とを備える。なお、この図 1 ではスラリ受け 20 を吸収塔 1 の排煙導出部 1b の方向へ折曲る角部 17 の位置に設けたが、流下スラリをタンク 2 内の液面上で採取できる位置、すなわち流下スラリをタンク 2 内の液面に到達する前に採取できる位置であればどこに設けてもよい。また、スラリ受け 20 は必ずしも吸収塔 1 内の片側の側壁に設けられる必要はなく、例えば全周に渡って設けられていてもよい。またこの場合には、スラリ受け 20 と流下スラリ導出配管 21 とが本発明の流下スラリ抜出手段を構成し、抜出しポンプ 10 の吸込側配管と流下スラリ導出配管 21 の接合部（合流部）24 が本発明の混合手段を構成している。

【0022】この場合、スラリ受け 20 で受止められたスラリは吸収塔 1 内ではほとんど酸化されていないことから必ず亜硫酸が残存しており、この亜硫酸が残存したスラリ溶液が流下スラリ導出配管 21 を通して抜出しポンプ 10 のスラリ溶液吸込側に接合部 24 において供給され、タンク 2 から拔出されたスラリ溶液と混合される。このため、抜出しポンプ 10 によってタンク 2 から拔出されたスラリ中に酸化性物質が含まれていても、この酸化性物質は亜硫酸によって還元されて中和される。この還元は抜出しポンプ 10 から固液分離機 11 へ向かう配管内及び十分な滞留時間をもつタンク 12 内におい

て略完全に行われ、排水処理装置あるいはスラリタンク 14 に送られる液には酸化性物質は含まれない。特に、本実施例の場合には、吸収塔 1 の構成（気液接触の方式）としていわゆる液柱式を採用しているため、塔内酸化量がより少なく、排煙の亜硫酸ガス濃度が極端に低い場合でも、スラリ受け 20 で受止められたスラリ中には、比較的多量の亜硫酸が残存し、上記酸化性物質の中和には十分に行われる。

【0023】なお、表 1 は 1000MW クラスの発電所などにおける底 SO<sub>x</sub> 炭の石炭焚きボイラの排煙（亜硫酸ガス濃度は 200ppm）を、本実施例の構成の脱硫装置で処理した場合の試算結果である。負荷が低くなるにつれて、自然酸化能力（塔内酸化能力と滝壺酸化能力との合計）が増加し、ボイラ負荷が 50% 以下では、タンク必要酸化量がマイナス値を示し、酸化過剰となり過酸化物がタンク内に生成することを示している。そしてこの状況でも、循環液下部 SO<sub>2</sub> 濃度は 0.22 または 0.09 mmol/リットルを示しており、スラリ受け 20 で受止められるスラリ中には SO<sub>2</sub> が残留していることが分かる。したがって、このスラリをタンク 2 から拔出されたスラリ中に混合させれば、過酸化物を還元することができる。

【0024】

【表 1】

ボイラ負荷	100%	75%	50%	30%
吸収塔循環流量(m <sup>3</sup> /h)	20.000	←	←	←
吸収 SO <sub>2</sub> 量(kg mol/h)	17.7	14.2	10.7	7.2
塔内酸化能力 (kg mol/h)	4.1	4.9	6.3	5.4
滝壺酸化能力 (kg mol/h)	5.4	7.0	9.1	10.9
自然酸化能力 (kg mol/h)	9.5	11.9	15.4	16.3
タンク必要酸化量 (kg mol/h)	8.2	2.3	-4.7 (過酸化物生成)	0.2 (同左)
循環液下部 SO <sub>2</sub> 濃度 (mmol/リットル)	0.68	0.47	0.22	0.09

【0025】流量コントローラ 23 は装置が低い負荷で運転しているとき、すなわち未処理排煙 A 中の亜硫酸ガス量が少ないときには、流量調整弁 22 を大きく開き、装置が高い負荷で運転しているとき、すなわち未処理排煙 A 中の亜硫酸ガス量が多いときには僅かな開度に保持するか、あるいは完全に閉じる。というのは、負荷が低いときにはタンク 2 内に吹込む空気量をたとえゼロにしても滝壺酸化で略完全に酸化されるので、亜硫酸の残存しているスラリを多量に混合させる必要があり、流量

調整弁 22 を大きく開けて酸化性物質を完全に還元できる程度とする。これに対して、負荷が高いときは滝壺酸化では完全に酸化されず、タンク内強制酸化も行われることになるが、この際に亜硫酸の残存しているスラリを多量に混合すると亜硫酸が過剰になり、その過剰の亜硫酸が石膏に含まれて石膏の純度が悪くなる。すなわち副生品としての石膏の質が低下することになる。そこで負荷が高いときは、その程度に応じて流量調整弁 22 の開度を低くする。なお、通常の場合は比較的高い負荷で運

転することになるので流量調整弁 22 を閉めており、負荷がかなり低下したときに流量調整弁 22 を開ける制御となる。なお、本発明は流量コントローラ 23 を設けず、流量調整弁 22 をマニュアルで操作する態様でもよいことはいふまでもない。この場合、例えば流量調整弁 22 の開度を予め底負荷時に必要な流量となるように設定しておき、高負荷時にその開度設定を放置しておくことが問題となる場合（すなわち、例えば上述の如く石膏の純度が許容値よりも低下した場合）などにのみ、流量調整弁 22 を開める方向に操作するといった処理をすればよい。またさらに、流量調整弁 22 を設けず、配管抵抗により流量を設定する態様もあり得る。

【0026】一方、従来例において説明した如く、タンク 2 内の pH 測定に pH センサ 16 を用いるが、従来その電極にはマンガンスケールが析出してしまふので、そのままの状態では長時間使用すると指示精度が低下してしまうという問題がある。この問題に対して、従来は、pH センサ 16 の指示精度を維持するために所定期間ごとに洗浄を行っているが、本発明では混合されたスラリー中の亜硫酸によって酸化性物質が還元されて、pH センサ 16 の電極が浸るスラリーが過酸化の状態となることが阻止され、その電極へのマンガンスケールの析出がほとんど発生しない。したがって、定期的な洗浄作業が不要になり、しかも検出精度は高く維持される。

【0027】このように、本実施例の装置によれば、吸収塔 1 内を流下する亜硫酸が残存したスラリー溶液の一部を吸収塔側壁内面に設けたスラリー受け 20 によって採取し、特に装置が低い負荷で運転していれば、そのスラリー溶液を流下スラリー導出配管 21 によってタンク 2 から排出したスラリー溶液と混合させ、タンク 2 に出現した酸化性物質を亜硫酸によって還元させる。したがって、装置が低い負荷で運転しているときに、滝壺酸化によって流下するスラリー溶液の殆どが酸化されても、そのスラリー溶液中に出現する酸化性物質がタンク流入前で採取したスラリー溶液中に残存する亜硫酸によって還元されるため、排水中には常に酸化性物質がほとんど含まれず、排水処理装置の吸着樹脂などの劣化が生じない。

【0028】また、吸収塔側壁内面を伝わって流下するスラリー溶液を吸収塔側壁内面に設けられたスラリー受け 20 によって受ける構成であり、吸収塔 1 の排煙導出部 1b の方向へ折曲る角部 17 からスラリー溶液が滴下することがない。したがって、吸収塔 1 内での排煙の流れを阻害することがなく、また、スラリー溶液のミスト化が起こり難いので、大容量のミストエリミネータを設ける必要がないという効果がある。さらに、pH センサ 16 の電極へのマンガンスケールの析出が回避されて、pH センサ 16 の精度を高く維持しながら定期的な洗浄作業が不要になる効果がある。

【0029】（第 2 実施例）次に、本発明の第三～第五の湿式排煙脱硫装置の一実施例を図 2 に基づいて説明す

る。なお、図 1 に示した第 1 実施例の湿式排煙脱硫装置と同様の要素には同符号を付してその説明を省略する。本実施例の湿式排煙脱硫装置は図 2 に示すように、第 1 実施例の流下スラリー導出配管 21 に代えて、流下スラリー導入配管 30 を有する。この流下スラリー導入配管 30 は一端が吸収塔 1 の側壁内面に設けたスラリー受け 20 に接続され、他端がタンク 2 内液面下の非酸化領域に伸ばされたものである。ここで、非酸化領域とは、空気供給手段により供給された空気が有効に分布しない領域である。すなわち、例えば図 2 に示すような空気供給手段

（アーム回転式エアスパージャ）の場合には、空気供給管 5 の外径よりも若干大きな円筒状の領域に空気が吹込まれ上昇することになり、この部分が、吹込まれた空気との気液接触による強制酸化が有効に行われる領域（すなわち酸化領域）であるが、この酸化領域から外れた領域が非酸化領域である。なお図 2 では、流下スラリー導入配管 30 の他端が液面下に伸ばされる位置が、確実に非酸化領域となるように、タンク 2 内を仕切る仕切壁 31 を設けた場合を示しているが、この仕切壁 31 は必須ではなく、必要に応じて設ければよい。また、流下スラリー導入配管 30 の他端は厳密にタンク 2 内のスラリー液面下に位置決めされている必要はなく、スラリー受け 20 により受止められ流下スラリー導入配管 30 により導入されるスラリーが滝壺酸化により酸化されない位置であれば、スラリー液面よりも若干上方の位置でもよい。すなわち、本発明における「液面下」なる語は、滝壺酸化の起こらない高さ位置を意味する。また、この場合には、スラリー受け 20 と流下スラリー導入配管 30 とが本発明の流下スラリー導入手段を構成している。

【0030】本実施例では、スラリー受け 20 で受止められたスラリーは、吸収塔 1 内ではほとんど酸化されていないことから必ず亜硫酸が残存しており、この亜硫酸が残存したスラリー溶液が流下スラリー導入配管 30 を通して滝壺酸化されることなくタンク 2 内に導かれ、しかも仕切壁 31 により確実に酸化領域と隔離された非酸化領域に導入される。このため他の流下スラリーが滝壺酸化され、あるいは強制酸化されることにより、タンク 2 内のスラリー中に酸化性物質が発生しても、この酸化性物質は流下スラリー導入配管 30 により導入されたスラリー中の亜硫酸と反応して還元される。この場合、具体的には酸化領域のスラリー（酸化性物質を含むスラリー）を仕切壁 31 の下端側の隙間から抜き出しポンプ 10 の吹込み側に流入する際に、流下スラリー導入配管 30 により導入されたスラリーと接触し始めることになり、この還元は、抜き出しポンプ 10 から固液分離機 11 へ向かう配管内及び十分な滞留時間をもつタンク 12 内において略完全に行われ、排水処理装置あるいはスラリタンク 14 に送られる液には酸化性物質は含まれない。

【0031】したがって、この第 2 実施例の装置によれば、第 1 実施例と同様の各種効果が奏される上に、酸化

性物質の還元反応がタンク 2 内においても行われるから、より十分に酸化性物質の低減がなされるという効果がある。また、流下スラリー導入配管 30 が第 1 実施例の流下スラリー導出配管 21 よりも短くなり、さらに拔出しポンプ 10 の吸込み側に接続する必要もない分だけ、設備が簡単になるという固有の利点もある。なお、本実施例において、流下スラリー導入配管 30 によりスラリーをタンク内液面下に導入する位置を、前述の如く非酸化領域内に設定していることは、以下のような作用効果を奏する。すなわち、仮に酸化領域内に流下スラリーが導入されると、負荷（排煙中の亜硫酸ガス量）が極端に低下しているのに空気供給手段による空気供給量（すなわち強制酸化量）を減らす操作がなされていないような場合には、酸化性物質がタンク内スラリー中に多量に発生するとともに、流下スラリー導入配管 30 により導入された流下スラリー中の亜硫酸もこれら酸化性物質と還元反応を起こす前に強制酸化により酸化されてしまい、酸化性物質低減に貢献し難くなるが、上記導入位置の設定により、このような場合でも導入された流下スラリー中の亜硫酸はタンク内の酸化性物質と確実に還元反応を起こす。したがって、空気供給手段による空気の供給量にかかわらず、スラリー中の酸化性物質を確実に低減させて排水処理装置の吸着樹脂の劣化防止などの効果がより確実に実現される効果がある。

【0032】なお、本発明は上記実施例に限られず各種の態様があり得る。例えば、本発明の混合手段は上記第 1 実施例のように配管を接続して流れを合流させて混合を行う構成に限らず、吸収塔本体部から拔出した流下スラリーと吸収塔タンクから拔出したスラリーとを、一旦混合タンクに送込み、この混合タンクで混合させた後、ポンプにより拔出して後流に送る構成でもよい。また、前述したように、例えばスラリー受け 20 は吸収塔側壁内面に全周にわたって設けてもよく、流量コントローラ 23 や流量調整弁 22 を設けない態様もあり得るし、第 2 実施例における仕切壁 31 を設けない構成もあり得る。また、上記実施例では吸収塔における気液接触の方式として、吸収剤スラリーを液柱状に噴上げて排煙と接触させるいわゆる液柱式を採用した場合を示したが、本発明はこれに限られず、例えば吸収塔内に充填材を設け、吸収剤スラリーをこの充填材を経由して流下させることにより排煙と接触させるいわゆる充填式（グリッド式）の吸収塔であってよい。ただし、本発明者らの研究によれば、

液柱式の方が充填式などよりも塔内酸化量が少ないので、排煙中の亜硫酸ガス濃度が極端に低い場合でも、前述したように流下スラリー中の亜硫酸の残存量がより多く、過酸化物の中和がより十分に行えるという特徴がある。さらに、上記実施例では、空気供給手段として前述したようなアーム回転式のエアスパーージャを採用しているが、これに限られず、例えば吸収塔のタンク内に配設した固定式の配管から空気を吹込む単純な空気供給手段でもよいことはいうまでもない。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明によれば、吸収塔内を流下する亜硫酸が残存したスラリーの一部を採取し、それを吸収塔タンク内のスラリーと接触させて、タンクのスラリー中に出現した酸化性物質を亜硫酸によって還元させるようにしたので、酸化性物質による排水処理装置の吸着樹脂などの劣化を防止することができる。また、pH センサの電極にマンガンスケールが析出し難くなるので、pH センサの精度を高く維持でき、しかも電極の定期的な洗浄作業が不要になる。また、流下スラリー抜出手段または流下スラリー導入手段を、吸収塔側壁内面に設けたスラリー受け及びこれに接続された配管（流下スラリー導出配管または流下スラリー導入配管）によって構成した場合には、排煙の流れを阻害することなく、またスラリーのミスト化の低減に貢献できる。また、流下スラリー導入手段によりスラリーをタンク内液面下に導入する位置を、空気供給手段により供給された空気が有効に分布しない非酸化領域内に設定した場合には、流下スラリー導入手段により導入されたスラリーが空気供給手段により供給された空気と接触し、このスラリー中の亜硫酸がタンク内で消失してしまうことが回避される。このため、導入された流下スラリー中の亜硫酸は空気供給手段による空気の供給量にかかわらず、タンク内の酸化性物質と確実に還元反応を起こし、排水処理装置の吸着樹脂の劣化防止などの効果がより確実に実現される。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 実施例である湿式排煙脱硫装置を示す全体構成図。

【図 2】本発明の第 2 実施例である湿式排煙脱硫装置を示す全体構成図。

【図 3】従来の湿式排煙脱硫装置の一例を示す全体構成図。



[illegible]

[illegible]

(72)発明者： 沖野 進  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
三菱重工業株式会社広島研究所内